

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004002137

WPI Acc No: 1984-147679/198424

Vulcanisable nitrile-contg. perfluoro-elastomer - curable by reaction  
with certain bis(aminophenols) or tetraamine(s)

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I (DUPO )

Inventor: FEIRING A E

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 110420	A	19840613	EP 83112145	A	19831202	198424 B
✓ JP 59109546	A	19840625	JP 83223406	A	19831129	198431
US 4525539	A	19850625	US 82446227	A	19821202	198528
EP 110420	B	19861008				198641
DE 3366698	G	19861113				198647
CA 1213390	A	19861028				198648
JP 90059177	B	19901211	JP 83223406	A	19831129	199102

Priority Applications (No Type Date): US 82446227 A 19821202

Cited Patents: EP 11853; EP 38535; US 2793200

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 110420	A	E 19		
-----------	---	------	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

EP 110420	B	E		
-----------	---	---	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

Abstract (Basic): EP 110420 A

A vulcanizable perfluoroelastomer compsn. comprises (a) a copolymer comprising copolymerised units of (1) 53-79.8 (64.4-72.6, esp. 69.3) mole % tetrafluoroethylene, (2) 20-45 (27-35, esp. 30) mole % perfluoromethyl perfluorovinyl ether and (3) 0.2-2 (0.4-1.0, esp. 0.7) mole % of a cure site monomer of the formula (I) where n=1-4 and x=1-2, and (b) 0.5-5.0 (1.0-2.0) pts. per 100 pts. by wt. of the copolymer of a vulcanizing agent selected from the gp. consisting of bisaminophenols of the formula (II) and tetraamines of the formula (III) where A is O, CO, or pref. SO<sub>2</sub>, 1-6C alkyl, 1-10C perfluoroalkyl, or a C-C bond linking the two aromatic rings. The method of vulcanizing the perfluoroelastomer involves heating the mixt. to 160-210 deg.C for 30-60 mins. A vulcanised article made from the compsn. is claimed.

The polymers can be vulcanized to elastomeric materials characterised by excellent physical props. and resistance to environmental attack. They can be fabricated into mechanical parts, e.g. O-rings, flange seals, pump diaphragms and liners and are partic. useful where extraordinary resistance to heat and corrosive fluids is reqd.

Abstract (Equivalent): EP 110420 B

A vulcanisable perfluoroelastomer composition comprising (a) a copolymer consisting of copolymerised units of: (1) 53-79.8 mole percent tetrafluoroethylene, (2) 40-45 mole percent perfluoromethyl perfluorovinyl ether and (3) 0.2-2 mole percent of a cure site monomer

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of the formula (I) where (b) 0.5-5.0 parts by weight per 100 parts by weight of the copolymer of a vulcanising agent selected from the group consisting of bisaminophenols of the formula (II) and tetraamines of the formula (III) where A is SO<sub>2</sub>, O, CO, alkyl of 1-6 carbon atoms, perfluoroalkyl of 1-10 carbon atoms, or a carbon-carbon bond linking the two aromatic rings.

(13pp)

Abstract (Equivalent): US 4525539 A

Vulcanisable perfluoroelastomer compsn. comprises (a) a copolymer comprising copolymerised units of (1) 53-79.8 mole.% tetrafluoroethylene, (2) 20-45 mole.% perfluoromethyl perfluorovinyl ether and (3) 0.2-2 mole.% of a cure site monomer of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_x-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$  in which n is 1-4 and x is 1-2; and (b) 0.5-5 pts. wt. per 100 pts. wt. of the copolymer of a vulcanising agent selected from bisaminophenols of formula (I) and tetraamines of formula (II) in which A is SO<sub>2</sub>, O, CO, 1-6C alkyl, 1-6C perfluoroalkyl or a C-C bond linking the two aromatic rings.

USE/ADVANTAGE - In prodn. of vulcanised articles having excellent thermal and oxidative stability and improved steam resistance relative to known compsns.

(6pp)

Derwent Class: A14; E14

International Patent Class (Additional): C03F-008/32; C08F-008/32;  
C08F-214/26; C08F-216/12; C08F-220/70; C08K-005/18; C08L-027/18

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59-109546

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 27/18  
C 08 K 5/18

識別記号  
CAF

庁内整理番号  
7349-4 J  
6681-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月25日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 加硫可能なパーフルオロエラストマー

807 ウイルミントン・バツクリ  
ツジドライブ 7

⑯ 特 願 昭58-223406

⑰ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ  
モアス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・マーケットスト  
リート1007

⑱ 出 願 昭58(1983)11月29日

優先権主張 ⑲ 1982年12月2日 ⑳ 米国(US)  
⑳ 446227

㉑ 発 明 者 アンドルー・エドワード・フェ  
イリング  
アメリカ合衆国デラウェア州19

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

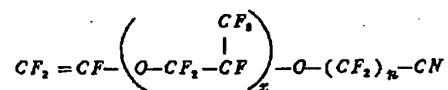
明 細 書

1 発明の名称

加硫可能なパーフルオロエラストマー

2 特許請求の範囲

1. (a) (i) 53～72.8モル%のテトラフルオ  
ロエチレン、(ii) 2.0～4.5モル%のパーフルオロ  
メチルパーフルオロビニルエーテル、及び (3) 0.2  
～2モル%の式

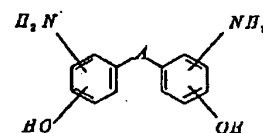


式中、 $n=1\sim 4$ 、及び  $x=1\sim 2$ 、

の硬化部位単量体の共重合した単位からなる共重  
合体、並びに

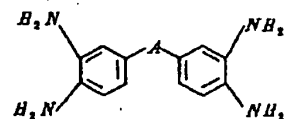
(b) 該共重合体100重量部当たり0.5～

5.0重量部の式



式中、 $A$ は $SO_2$ 、 $O$ 、 $CO$ 、炭素原子1～  
6個のアルキル、炭素原子1～10個のパー  
フルオロアルキル、または2個の芳香族  
環を結合する炭素-炭素結合である、

のビスアミノフェノール及び式



式中、 $A$ は上記の意味を有する、

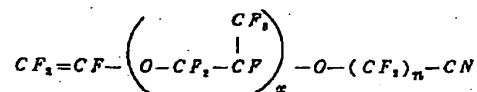
のテトラアミンからなる群から選ばれる硬化剤、  
からなる硬化可能なパーフルオロエラストマー組  
成物。

2 共重合体(a)が(i) 64.4～72.6モル%のテ





トラフルオロエチレン、(2) 27～35モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及び(3) 0.4～1.0モル%の式



式中、 $n=2\sim 3$ 、

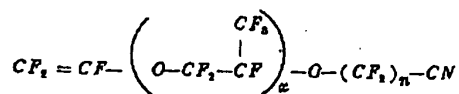
の化合物の共重合した単位からなる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 共重合体(a)中の単量体成分(3)がパーフルオロ-(8-シアノ-5-メチル-3,5-ジオキサ-1-オクテン)からなる、特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4 共重合体(a)の単量体成分(1)が約69.3モル%からなり、共重合体(a)の単量体成分(2)が約30モル%からなり、そして共重合体(a)の単量体成分(3)が0.7モル%からなる、特許請求の範囲第3項

5 硬化剤(b)が共重合体100重量部当り1.0～2.0部の量で存在する、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9 (1) 53～79.8モル%のテトラフルオロエチレン、(2) 20～45モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及び(3) 0.2～2モル%の式



式中、 $n=1\sim 4$ 、及び $x=1\sim 2$ 、

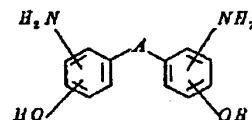
の硬化部位単量体、の共重合した単位からなるパーフルオロエラストマーの硬化方法において、該方法がパーフルオロエラストマー100重量部当り0.5～5.0重量部の式

記載の組成物。

5 ビスアミノフェノール及びテトラアミン硬化剤(b)中のA部分が $SO_2$ 、炭素原子1～10個のパーフルオロアルキル、または2個の芳香族環を結合する炭素-炭素結合である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

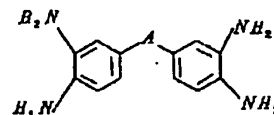
6 硬化剤(b)を(1) 4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン]ビス(2-アミノフェノール)、(2) 4,4'-スルホニルビス(2-アミノフェノール)、(3) 3,3'-ジアミノベンジデン、及び(4) 3,3',4,4'-テトラアミノベンゾフェノンからなる群から選ぶ、特許請求の範囲第5項記載の組成物。

7 硬化剤(b)が4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン]ビス(2-アミノフェノール)である、特許請求の範囲第6項記載の組成物。



式中、Aは $SO_2$ 、O、CO、炭素原子1～6個のアルキル、炭素原子1～10個のパーフルオロアルキル、または2個の芳香族環を結合する炭素-炭素結合である、

のビスアミノフェノール及び式



式中、Aは上記の意味を有する、

のテトラアミンからなる群から選ばれる硬化剤を該パーフルオロエラストマーと混合し、そしてこの混合物を30～60分間160～210℃に加熱することからなるパーフルオロエラストマーの

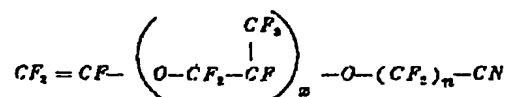
硬化方法。

10. 特許請求の範囲第1項記載の組成物から製造した硬化された製品。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は硬化(加硫)可能なニトリル含有パーフルオロエラストマー組成物に関するものであり、その際に該組成物はある種のビス(アミノフェノール)及びある種のテトラアミンからなる群から選ばれる硬化(加硫)剤を含むものであり、そして本発明はある種のビス(アミノフェノール)及びある種のテトラアミンからなる群から選ばれる化合物を用いるニトリル含有パーフルオロエラストマー重合体の硬化方法に関するものである。本発明の方法により硬化し得るパーフルオロエラストマー重合体にはテトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及びニトリルを含有した硬化部位(cure site)に関するものであり、かかる改善された特性には加工されたパーフルオロエラストマー部品の高い加水分解及び熱安定性が含まれる。

プレゾール(Pressol)による1981年7月28日付、米国特許第4,281,092号に(a)53~79.8モル%のテトラフルオロエチレン、(b)20~45モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及び(c)0.2~2モル%の式



式中、 $n = 1 \sim 4$ 、及び $m = 1 \sim 2$ 、

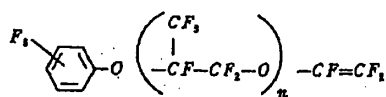
の硬化部位単量体の共重合した単位からなる硬化可能なパーフルオロエラストマー重合体が開示されている。これらの重合体は本発明の方法及び組成に用いているものと同様である。ニトリルの三

単量体から誘導されるものが含まれる。かかる重合体は自然環境における攻撃に対する優れた物理的特性及び耐性に特徴を有する有用なエラストマー性材料に硬化することができる。これらの材料はO-リング、フランジ用シール、ガスケット・ストック(stock)、ポンプ用ダイヤフラム及びライナー(liner)の如き機械部品を製造することができる、そして熱及び腐食性液体に特別の耐性が求められる場合に殊に有用である。殊に、本発明はかかるパーフルオロエラストマー重合体に対する新規な硬化剤、この新規な硬化剤を用いるかかるパーフルオロエラストマー重合体の硬化方法、並びにパーフルオロエラストマー及び新規な硬化剤を含む硬化可能なパーフルオロエラストマー組成物に関するものである。更に、本発明は本発明の組成物から製造され、そして本発明の方法により製造される加工された部品の優れた特性

量体化(trimerisation)によるトラゾン類の生成を促進する公知の物質、例えばヒ素、アンチモン及びスズの有機金属化合物並びにある種の金属酸化物を用いるこれらの重合体の硬化がプレゾールによつて開示されている。好適な硬化剤はテトラフェニルスズであることが示されている。テトラフェニルスズによらない本発明の化合物を用いることにより、より高い加水分解安定性及びより高い熱安定性を有する加工された生成物が得られる。加えて、本発明の方法及び組成物はプレゾールにより開示された重合体に対してこれまで推奨されてきた硬化系に有利にかわるものを提供するものである。

パティソン(Pattison)による1969年9月16日付、米国特許第3,467,632号にある種の硬化可能なフルオロカーボン重合体が開示されている。殊に、パティソンにより示された多

く、そして種々の共重合体の中に、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及び式



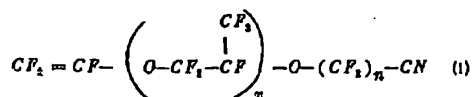
式中、 $n$ は1または2である、

の硬化部位単量体から誘導されるターポリマーが示されている。一般的に炭素原子2〜20個を含む脂肪族ジアミン、例えば

-フェニレンジアミン、テトラメチルアミンペンタミン、及びヘキサメチレンジアミンカルバメートを用いるこれらの重合体の硬化がパテイソンにより開示されている。

バーニー (Barney) 及びホンスベルグ (Honsberg) による1971年5月25日付、米国特許第3580888号にある種のフッ素化された

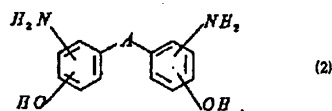
本発明は硬化可能なニトリル含有パーフルオロエラストマー組成物に関するものであり、その際に硬化剤として該組成物にはある種のビス(アミノフェノール)及びある種のテトラアミンからなる群から選ばれる化合物が含まれる。さらに詳細には、本発明のパーフルオロエラストマー組成物はニトリル含有パーフルオロエラストマー重合体及びかかる重合体に対する硬化剤からなるものである。このパーフルオロエラストマー重合体は(a) 53〜79.8モル%のテトラフルオロエチレン、(b) 20〜45モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及び(c) 0.2〜2モル%の式



式中、 $n=1\sim4$ 、及び $x=1\sim2$ 、

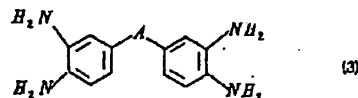
重合体の硬化を促進させるために使用し得る促進剤が開示されている。ここに示された多くの、そして種々のフッ素化された重合体の中に、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及びパーフルオロ(2-フェノキシプロピルビニルエーテル)から誘導される重合体が含まれ；ここに示された多くの、そして種々の硬化剤の中に、2,2-ビス(4-フェニロール)パーフルオロプロパン(即ちビスフェノールAF)が含まれ；そしてここに示された多くの、そして種々の促進剤の中に、2,5,8,15,18,21-ヘキサオキサトリシクロ[2.0.4.0.0.4.0.0]ヘキサコサン(即ちジシクロヘキシル18-クラウン-6)が含まれる。実際、パテイソンの重合体に対して最も通常に使用される硬化剤はビスフェノールAF及びDCH18-クラウン-6の混合物である。

の硬化部位単量体の共重合した単位からなるものである。硬化剤は式



式中、 $A$ は $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、炭素原子1〜6個のアルキル、炭素原子1〜10個のパーフルオロアルキル、または2個の芳香族環を結合する炭素-炭素結合である、

のビス(アミノフェノール)、及び式



式中、 $A$ は上記の意味を有する、のテトラアミンからなる群から選ばれる化合物である。上記式(2)におけるアミノ及びヒドロキシル基は基 $A$ に関してメタ及びパラ位置に相互交換し

得る位置にある。

パーフルオロエラストマー重合体は64.4～72.6モル%のテトラフルオロエチレン、27～35モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、及び0.4～1.0モル%の式(Ⅰ)の化合物の共重合した単位からなることが好ましい。最も好適なパーフルオロエラストマー重合体は約69.3モル%のテトラフルオロエチレン、30モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル及び0.7モル%の $n=1$ 及び $x=1$ である式(Ⅰ)の化合物、即ちパーフルオロ-(2-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)の共重合した単位からなるものであろう。これらのターポリマーの組成はその赤外スペクトルから推定し得る。パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルの含有量はトリフルオロメチル基の特性吸収帯である $11.25\mu$ の吸収帯の強度

より1967年7月25日付、米国特許第3332907号に示される如く調製することができる。その主題を参考として本明細書に併記する。好適な硬化剤〔ビス(アミノフェノール)IP〕は好ましくは硝酸カリウム及びトリフルオロ酢酸を用いて4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール(即ちビスフェノールIP)をニトロ化し、続いて好ましくは溶媒としてのエタノール、及び触媒としての触媒量の炭素に担持したパラジウムを用いて接触水素化することにより調製することができる。

硬化可能なパーフルオロエラストマー組成物を硬化に先だつて充てん剤、強硬剤、安定剤、可塑剤、潤滑剤または加工助剤と混合することができる。これらのもので最も頻繁に使用されるものはカーボン・ブラックであり、このものは充てん剤、

から測定することができる。硬化部位単量体の含有量はパーフルオロイソプロピリデン基の特性吸収帯である $10.2\mu$ 近傍の吸収帯の強度から測定できる。これらのパーフルオロエラストマー重合体はプレゾールによる1981年7月28日付、米国特許第4281,092号に示された如く調製でき、その主題を参考として本明細書に併記する。

硬化剤は(a)4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン]ビス(2-アミノフェノール)、(b)4,4'-スルホニルビス(2-アミノフェノール)、(c)3,3'-ジアミノベンジデン、及び(d)3,3',4,4'-テトラアミノベンゾフェノンからなる群から選ばれる化合物であることが好ましい。化合物(a)が最も好ましく、以後ビス(アミノフェノール)IPとして示すこととする。本法に用いる硬化剤及び本発明の組成はアンジエロ(Angelo)らに

強化剤、光防護剤(scrub)及び酸化防止剤として作用する。また加工助剤として環式ポリエーテルを加えることができる。生成物の硬化速度及び自然環境安定性はある種の添加剤、特に酸化鉛(リサーチ)により改善することができる。

ニトリル含有重合体、硬化剤及び他の添加剤は40℃～100℃にて2本ローラー(two-roll)ミルの如き通常の方法で一精に混合することができる。この混合した組成物を型の中へ圧縮し、そして30～60分間160～250℃、好ましくは177～210℃で加熱することにより成形し、硬化することができる。このものを不活性雰囲気、例えば窒素中にてより高温で数時間加熱することにより2次硬化することが好ましい。

硬化物の所望の特性に適するように硬化剤の量を選ぶべきである。一般に、重合体中に存在するすべての硬化部位と反応するに必要とされる量より

りわずかに過剰の硬化剤を用いる。代表的には重合体100部当り0.5~5.0重量部の硬化剤が必要であり、好適な範囲は1.0~2.0部である。

本発明によりフルオロエラストマーを硬化した場合、これらのものは従来の組成物と比較して優れた熱及び酸化安定性並びに良好な耐水蒸気性を有している。加えて本発明によりある種の用途には望ましくない有機金属化合物を使用せずにニトリル硬化部位フルオロエラストマーの硬化が可能となる。

次の実施例は本発明の好適な組成物の調製、調製物及び用途を説明するものであり、その際に本発明の好適な組成物に使用される硬化剤の調製が含まれる。特記せぬ限りすべての部及び百分率は重量によるものであり、そしてすべての温度は摂氏度である。元来SI単位でない測定値はSI単位に変換し、そして適当にまとめた。

質12gを得た； $n_{mr}(d, CDCl_3)$  7.2~7.9 (2H, m)、8.3 (1H, s)、10.7 (1H, s)； $C_{12}H_8F_6N_2O$  に対する計算値：C, 42.3；H, 1.9；N, 6.6。実測値C, 41.6；H, 1.8；N, 6.1。

#### 実施例2

##### ビス(ニトロフェノール)AFの合成

硝酸カリウム(73g, 0.725モル)をトリフルオロ酢酸400ml中のビスフェノールAF 108.25g (0.322モル)の溶液に1時間にわたって少量ずつ加えた。時々氷水浴を用いて温度を23~26℃に保持した。生じた溶液を1時間攪拌し、そして氷水1g中に注いだ。沈殿を口過し、そしてクロロホルム500mlに溶解させた。このクロロホルム溶液を水2×300mlで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、そしてロータリー・エバポレーターで濃縮し、黒色のガラス状

#### 実施例1

ビス(ニトロフェノール)AF(4, 4'-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン)-ビス(2-ニトロフェノール)の合成

硝酸カリウム(30.3g, 0.3モル)をトリフルオロ酢酸200ml中のビスフェノールAF(即ち4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール)33.6g (0.1モル)の溶液に0.5時間にわたって少量ずつ加えた。時々冷却した水浴を用いて温度を21~25℃に保持した。生じた溶液を1時間攪拌し、そして氷水600ml中に注いだ。生じた沈殿を口過し、水で洗浄し、そして一夜風乾し、褐色の固体45.1gを得た。固体の部分15.6gを0.4mm及び190℃でバルブ-バルブ(bulb-to-bulb)蒸留し、黄色のガラス状物

物質を得た。このガラス状物質を溶解し、乳鉢に注入し、冷却し、そして粉砕し、上記実施例1と同様の $n_{mr}$ スペクトルを示す物質13.64gを得た。この生成物の一部をバルブ-バルブ蒸留し、融点115~117℃を得、そしてC, 42.34, 42.34；H, 2.10, 2.10；N, 6.53, 6.38の分析結果を得た。

#### 実施例3

ビス(アミノフェノール)AF[4, 4'-[2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン]-ビス(2-アミノフェノール)]の合成

上記実施例1と同様に調製した、無水エタノール125ml中のビス(ニトロフェノール)AF 12.8g (0.03モル)の溶液を触媒として炭素担持10%パラジウム0.5gを用いて25℃及び水素圧344.7kPa(50psi)で水素添加

した。水素の吸収が止まつた後、混合物を口過し、そして減圧下で口液を濃縮し、灰色の固体10gを得た。重水素化されたジメチルスルホキシドにおける $\pi$ マックスベクトルにより $\delta$ 3.6及び $\delta$ 6.2~6.7において等しい面積の2種の吸収が示された。

#### 実施例4

##### ビス(アミノフェノール)AFの合成

上記実施例2と同様に調製した、無水エタノール200ml中の蒸留したビス(ニトロフェノール)AF50gの溶液を触媒として炭素担持5%パラジウム3.0gを用いて25℃及び水素圧344.7kPa(50psig)で水素添加した。水素の吸収が止まつた後、混合物を口過し、そして口液を減圧下で濃縮し、暗色の固体を得た。冷エチルエーテル3×20mlを用いて焼結ガラスフィルター上でこの固体を洗浄した。この固体をエタノール

80ml及び水120mlの脱酸素した混合物からアルゴン雰囲気下で再結晶した。白色の針状物を口過し、そして少量の新しい溶媒で洗浄した。口液及び洗液をアルゴン雰囲気下で濃縮し、そして冷却して第二の生成物を得た。集めた生成物を10mg及び25℃で一夜乾燥し、融点>225℃の生成物20.4g(68%)を得た。 $C_{11}H_{11}F_3N_2O_2$ に対する計算値; C, 49.19; H, 3.30; N, 7.65。実測値C, 49.39, 49.67; H, 3.39, 3.45; N, 7.62, 7.71。

#### 実施例5~11

ビス(アミノフェノール)AFを用いるナトラフルオロエチレン、パーフルオロ-(メチルビニルエーテル)及びパーフルオロ-(8-シアノ-6-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)のターポリマーの硬化

約0.7モル%の硬化部位単量体を含むターポリ

マーの試料を2本ローラー・ラバー・ミル上で調合した成分と混合した。厚板(slab)及びO-リングを圧縮硬化し、2次硬化し、そして試験した。調合し、硬化し、そして試験したデータを第1表に示す。各々の場合においてターポリマーは硬化して優れた物理的特性を有する魅力ある硬化物を与える。

実施例5~10における試料は各々次の条件下で2次硬化された:

90℃/4時間

90~204℃/6時間

204℃/18時間

204~288℃/6時間

288℃/18時間。

実施例11における試料を次の条件下で2次硬化した:

90℃/6時間

90~305℃/10時間

305℃/26時間。

第 1 表

実施例No	5	6	7	8	9	10	11
化合物の割合							
ターポリマー	100	100	100	100	100	100	100
ジシクロヘキシル-18-クラウン-16	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ビス(アミノフェノール)AF	1.5	2	3	2	2	2	2
カーボン・ブラックSAF	10	10	10	10	10	10	10
リサーチ					.	2	2
圧縮硬化温度	190°	190°	190°	210°	177°	190°	190°
ミクロ ODR(190℃)					(177°)		
△トルク(30分)	3	2	2	9	4	8	8
△トルク(60分)	7	5	5	15	6	15	14
圧縮永久ひずみ							
(70時間/204℃)(O-リング)	42	44	48	45	46	46	39
引張特性(25℃)							
(ASTM D412-Method A 小ダンベル)							
100%延伸における応力(MPa)	8.6	5.4	4.5	5.0	5.0	6.0	4.5
破断時の応力(MPa)	19.6	15.2	14.2	18.2	17.8	15.6	13.2
破断時の伸び(%)	145	160	170	185	180	160	155

## 実施例 12

## 硬化した重合体の熱安定性

実施例 10 からの小さいダンベル (dumbbell) 及び O-リングを循環式熱風乾燥器中にて 316℃ で 6 日間加熱した。この試料はこの処理の後でも状態は変わらず、柔軟であつた。O-リングは 38% の圧縮永久ひずみ (70 時間 / 204℃) を示した。25℃ にてダンベルで測定した引張特性は 100% 延伸における応力 = 2.2 MPa、破断時の応力 = 14.2 MPa、破断時の伸び = 305% であつた。

## 実施例 13

実施例 11 の組成物からの小さいダンベルを金属圧縮管を満たした水中に懸架し、そして 232℃ で 3 日間加熱した。回収したダンベルは同じ状態であり、そして柔軟であつた。このダンベルを窒素を通した真空乾燥器中にて 85℃ で一夜乾燥

した。25℃ で測定した引張特性は 100% 延伸における応力 = 1.9 MPa、破断時の応力 = 6.1 MPa、破断時の伸び = 340% であつた。

## 実施例 14 ~ 17

テトラフルオロエチレン、パーフルオロ-(メチルビニルエーテル) 及びパーフルオロ-(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン) のターポリマーの硬化

約 0.7 モル% の硬化部位単量体を含むターポリマーの試料を 2 本ローラー・ラバー・ミル上で調合した成分と混合した。厚板及び O-リングを 190℃ で 0.5 時間硬化し、90℃ / 4 時間、90 ~ 204℃ / 6 時間、204℃ / 6 時間、204℃ / 18 時間、204 ~ 288℃ / 6 時間、288℃ / 18 時間 2 次硬化し、そして試験した。調合し、硬化し、そして試験したデータを第 2 表に示す。

第 2 表

実施例No.	14	15	16	17
化合物の割合				
ターポリマー	100	100	100	100
ジシクロヘキシル-18-クラウン-18	0.5	0.5	0.5	0.5
4,4'-スルホニルビス(2-アミノフェノール)	1.5	1.5	—	—
3,3'-ジアミノベンジジン	—	—	1.5	—
3,3'-4,4'-テトラアミノベンゾフェノン	—	—	—	1.5
カーボン・ブラック SAF	10	10	10	10
リサージ	—	2	—	—
ミクロ ODR (190℃)				
△トルク (30分)	4	5	7	2
△トルク (60分)	5	9	10	3
圧縮永久ひずみ (70時間/204℃) (O-リング)	73	77	56	98
引張特性 (ASTM D412-Method A, 小サンプル)				
100%延伸における応力 (MPa)	4.0	4.3	4.6	3.0
破断時の応力 (MPa)	18.4	16.8	10.0	16.5
破断時の伸び (%)	200	180	145	195

## 工業的用途

本発明の硬化可能なパーフルオロエラストマー組成物はO-リング、フランジ用シール、ガスケット・ストック、ポンプ用ダイヤフラム及びライナーの如き加工された部品の製造に有用である。自然環境の中での攻撃に対する特別な物理的特性及び耐久性により、これらの重合体は700下程度のライン内での温度における苛酷な条件下での流体工程、または酸化水素の如き高度に腐食性の液体を運ぶ流れにおける用途、及び改善された熱的及び加水分解安定性が必要とされる用途に適している。

## 最良方法

本発明の最良の方法、即ち本発明の単一の最良組成物は特に望まれる用途及びその用途に対して特に必要とされる特性の組合せに依存するが、本発明の1つの最も好ましい組成物は実施例11に

詳細に記載されたものである。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ヌモ  
アス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田 島 平 吉  
ほか1名

